

Production of hydroxy-aromatic compounds

Patent Number: DE19634406
Publication date: 1998-03-12
Inventor(s): HEINICHEN HOLGER DIPL ING (DE); HOELDERICH WOLFGANG PROF DR (DE);
MOTZ JOACHIM LUDWIG DR (DE)
Applicant(s): HOECHST AG (DE)
Requested Patent: ☐ DE19634406
Application Number: DE19961034406 19960826
Priority Number (s): DE19961034406 19960826
IPC Classification: C07B41/02 ; C07C39/04 ; C07C39/00 ; C07C39/24 ; C07C37/60 ; C07C205/20 ;
C07C255/53 ; B01J29/40 ; B01J29/70 ; B01J29/90
EC Classification: C07B41/02, C07C37/60
Equivalents:

Abstract

Production of hydroxyaromatic compound comprises reaction of the corresponding aromatic compound with nitrous oxide (N₂O) in the gas phase in the presence of a zeolite catalyst (Pentasil- or beta -type) which has been subjected to a hydrothermal pretreatment with water vapour.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 34 406 A 1**

⑤1 Int. Cl. 8:
C 07 B 41/02
C 07 C 39/04
C 07 C 39/00
C 07 C 39/24
C 07 C 37/60
// C 07 C 205/20,
255/53, B 01 J 29/40,
29/70, 29/90

②1 Aktenzeichen: 196 34 406.9
②2 Anmeldetag: 26. 8. 96
④3 Offenlegungstag: 12. 3. 98

DE 196 34 406 A 1

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Motz, Joachim Ludwig, Dr., 65779 Kelkheim, DE;
Hölderich, Wolfgang, Prof. Dr., 67227 Frankenthal,
DE; Heinichen, Holger, Dipl.-Ing., 52064 Aachen, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
FR 26 48 810
FR 26 30 735
US 50 01 280

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Umsetzung von Aromaten mit N_2O zu den korrespondierenden Hydroxyaromaten

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von Aromaten mit N_2O zu den korrespondierenden Hydroxyaromaten in der Gasphase in Gegenwart eines Katalysators, wobei als Katalysator ein Zeolith vom Pentasil- oder β -Typ eingesetzt wird, der einer hydrothermalen Vorbehandlung mit Wasserdampf unterzogen wird.

DE 196 34 406 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 98 702 071/30

15/26

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyaromaten, wobei durch hydrothermale Vorbehandlung der als Katalysator eingesetzten Zeolithe die Ausbeute und Selektivität der Umsetzung von Aromaten mit N_2O zu den korrespondierenden Hydroxyaromaten verbessert wird.

Stand der Technik

Hydroxyaromaten sind wertvolle Zwischenprodukte der organischen Chemie. Sie werden zur Synthese von zahlreichen weiteren Zwischen- und Endprodukten eingesetzt. Das am meisten verwendete Produkt aus der Klasse der Hydroxyaromaten ist Phenol.

Phenol wird weiterverarbeitet zu Phenolharzen, Caprolactam, Bisphenol A, Adipinsäure, Alkylphenolen, usw. Dihydroxybenzole finden Verwendung in der Fotografie, als Antioxidantien und als Stabilisatoren in Kunststoffen. Kresole und Chlorphenole sind für die Herstellung von Herbiziden ein Vorprodukt.

Es gibt eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Hydroxyaromaten. Bei der Herstellung von Phenol ist das sogenannte Hockverfahren am weitesten verbreitet. Es besteht im wesentlichen aus drei Schritten: Alkylierung von Benzol zu Cumol, Oxidation von Cumol zu Cumolhydroperoxid, Zersetzung von Cumolhydroperoxid zu gleichen molaren Anteilen in Phenol und Aceton. Die Wirtschaftlichkeit des Hockverfahrens hängt im wesentlichen von der Verwertbarkeit des Acetons ab. Ein weiterer großer Nachteil des mehrstufigen Verfahrens ist die verringerte Gesamtselektivität, denn bei jedem einzelnen Schritt gibt es Nebenprodukte: Bei der Alkylierung des Benzols mit Propylen fallen z. B. neben Cumol auch jeweils die drei Isomeren von Diisopropylbenzol und Triisopropylbenzol an. Bei der Oxidation des Cumols zu Cumolhydroperoxid entsteht auch Dimethylphenylcarbinol und Acetophenon. Da bei jeder Stufe der Umsatz zwischen 20 und 30% beträgt, liegt der Gesamtumsatz beim Hockverfahren lediglich bei 0,8–2,7%!

Aus diesen Gründen ist die Entwicklung von neuen verbesserten Methoden für die Umsetzung von Aromaten erforderlich, bei denen einerseits bereits vorhandene funktionelle Gruppen nicht verändert werden und andererseits der Reaktionsweg effizienter ist. Gedanklich bietet sich als Lösung für dieses Problem die direkte Oxidation von Aromaten zu den korrespondierenden Hydroxyaromaten an. Alle Versuche, diese Reaktionen durchzuführen scheiterten jedoch an mangelnder Selektivität. Bei der Verwendung von molekularem Sauerstoff als "Sauerstoffspender" wurde bei Benzol immer der aromatische Kern aufgespalten, wobei entweder Maleinsäure entstand oder Totaloxidation auftrat [M. Iwamoto, J. Hirata, K. Matsukami, S. Kagawa, J. Phys. Chem., 87, 6, 1983, S. 903]. Bei Benzolderivaten wurde darüberhinaus die funktionelle Gruppe angegriffen. Die gewünschten Phenole wurden nur in geringen Mengen produziert.

Seit dem Jahr 1983 beschäftigen sich Wissenschaftler mit der Möglichkeit, Benzol und N_2O zu Phenol umzusetzen. Dies gelang erstmalig Iwamoto et al. [M. Iwamoto, J. Hirata, K. Matsukami, S. Kagawa, J. Phys. Chem., 87, 6, 1983, S. 903]. Sie setzten ein Gemisch aus Benzol, N_2O , Wasser und Helium ein und verwendeten Oxide der 5. und 6. Nebengruppe, bevorzugt V_2O_5/SiO_2 , als Katalysatoren. Bei Umgebungsdruck und Reaktionstemperaturen um 550°C wurde damit ein Umsatz von 11,3% bei einer Selektivität von 45,2% bezüglich Phenol erreicht. Neben Phenol wurden ausschließlich CO und CO_2 als Folge von Totaloxidation sowie geringe Mengen an Maleinsäure gebildet. Auch G.I. Panov et al. verwendeten als Katalysator V_2O_5 auf Silikagel als Trägermaterial [A.S. Kharitonov, A.I. Yartsev, E.A. Paukshtis, G.S. Litvak, E.N. Yurchenko, G.I. Panov, React. Kinet. Catal. Lett., 37, 1, 1988, S. 7–12]. Neben N_2O und Benzol wurden Wasser und Helium eingesetzt. Damit ergaben sich Umsätze um 10–20% bei einer Selektivität von nur 50%. Es wurde ein starker Rückgang des Umsatzes aufgrund von Verkokung beobachtet.

Bei Verwendung von V_2O_5/SiO_2 Katalysatoren ist die Selektivität von nur 45–50% sehr schlecht. Außerdem ist die Verwendung von Stoffen, die nicht an der Reaktion teilnehmen, wie Wasser und Helium, wirtschaftlich nicht sinnvoll. Durch die größeren Edukt- und Produktströme ist mehr Energie zur Erwärmung der Edukte und Auskondensierung der Produkte notwendig. Zudem führt die Verdünnung der Edukte zur Adsorptionshemmung am heterogenen Katalysator, was den maximal erreichbaren Umsatz begrenzt [M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken "Chemische Reaktionstechnik" 2. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1992].

Y. Ono et al. [E. Suzuki, K. Nakashiro, Y. Ono, Chem. Lett., S. 953–956, 1988; Y. Ono, K. Tohmori, S. Suzuki, K. Nakashiro, E. Suzuki in M. Guisnet et al. "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals" Elsevier, 1988] setzten erstmalig H-ZSM-5 Zeolithen ein. Mit Stickstoff als Inertgas wurde nach 1 h Reaktionszeit ein maximaler Umsatz von 9% bei hoher Selektivität erreicht. Nach 6 h fiel der Umsatz auf 6%, was auf Verkokung des Katalysators zurückzuführen war. Nach Austausch von H^+ Ionen mit Übergangsmetallen wie Co^{2+} oder Cu^{2+} wurde kein Phenol mehr gebildet. Es wurde daher angenommen, daß der Katalysator Brönsted-Azidität besitzen muß. Katalyse durch Übergangsmetalle wurde ausgeschlossen.

Auch bei Y. Ono et al. ist die Verwendung des Inertgases N_2 wirtschaftlich nicht sinnvoll und führt außerdem zur Adsorptionshemmung der Edukte. Der Umsatz von nur 9% ist sehr gering. Dies zeigt, daß der verwendete H-ZSM-5 Zeolithkatalysator nicht optimal geeignet war.

M. Gubelmann et al. [EP 0341165, EP 2648810, EP 2630735, US 5001280, US 5055623] von Rhône-Poulenc Chimie setzten ebenfalls H-ZSM-5 Zeolithe als Katalysatoren ein. Bei 400°C Reaktionstemperatur und Umgebungsdruck ergaben sich Ausbeuten von 16% bei einer Selektivität > 95%. Hierbei wurde herausgestellt, daß das Si/Al Verhältnis > 10 sein muß. Ferner wurde die Vorbehandlung der ZSM-5 Zeolithkatalysatoren mit Säuren und anschließender thermischer Weiterbehandlung als notwendig erachtet, um H^+ Zentren zu generieren. Nach M. Gubelmann et al. sind sie die für die Reaktion verantwortlichen Spezies. Außer Benzol wurden auch Benzolderivate eingesetzt, um sie zu den korrespondierenden Phenolen umzusetzen. Die Ergebnisse in Umsatz und Selektivität waren jedoch schlechter als beim Einsatz von Benzol.

G.I. Panov et al. beobachteten, daß N_2O an H-ZSM-5 Zeolithen in Stickstoff und eine aktive Form von Oberflächensauerstoff zersetzt wird [G.I. Panov, V.I. Sobolev, A.S. Kharitonov, J. Mol. Cat., 61, (1990), S. 85—97; V.I. Sobolev, G.I. Panov, A.S. Kharitonov, V.N. Romannikov, A.M. Volodin, Kin. Cat., 34, 5, 1993, S. 797—800]. Sie stellten fest, daß dieser Oberflächensauerstoff ausschließlich an Verunreinigungen aus Eisen entsteht. Für eine Versuchsreihe wurden verschiedene H-[Al,Fe]ZSM-5 Zeolithe synthetisiert. [G.I. Panov, G.A. Shevela, A.S. Kharitonov, V.N. Romannikov, L.A. Vostrikova, Appl. Cat. A: General, 82, 1992, S. 31—36]. Bei Versuchen zur Umsetzung von Benzol und N_2O zu Phenol wurde mit Helium als Inertgas gearbeitet. Der Umsatz konvergierte mit steigendem Eisengehalt gegen ein Maximum von 28% bei 350°C Reaktionstemperatur. Versuche, bei denen im Gitter neben Eisen auch andere Übergangsmetalle (V, Cr, Mn, Nb, Co, Ni, Ti, Zn) eingebaut wurden, zeigten, daß sie entweder keinen Effekt auf den Umsatz zu Phenol haben oder, wie besonders bei Zink und Titan, den Umsatz sogar erheblich verschlechterten.

Bei Verwendung von reinen H-[Fe]-ZSM-5 Zeolithen konvergierte mit zunehmenden Eisengehalt der Umsatz gegen 26% bei hoher Selektivität [A.S. Kharitonov, G.A. Sheveleva, G.I. Panov, V.I. Sobolev, Y.A. Paukshtis, V.N. Romannikov, Applied Catalysis A: General, 98, 1993, S. 33—43].

Untersuchungen über den Einfluß der Azidität der eingesetzten Katalysatoren auf den Umsatz zu Phenol ergaben, daß Brönsted-Azidität nicht notwendig ist. Diese Schlußfolgerung steht damit im Gegensatz zu den Ergebnissen von M. Gubelmann et al. und Y. Ono et al., die von der Notwendigkeit der Brönsted-Azidität zur Umsetzung von Benzol und N_2O zu Phenol ausgingen.

Eisensilikalithe mit Aluminium und anderen diversen Metallen (Zn, V, Cr, Mn, Ni, Mo, B, Ca, Mg, Co, Na, Ti) als Verunreinigung wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität analysiert [A.S. Kharitonov, G.I. Panov, K.G. Ione, V.N. Romannikov, G.A. Sheveleva, L.A. Vostrikova, V.I. Sobolev, US 5110995; G.I. Panov, A.S. Kharitonov, V.I. Sobolev, Applied Catalysis A: General, 98, 1993, S. 1—20]. Der reine Eisensilikalith zeigte zwar in dieser Versuchsreihe den größten Umsatz jedoch auch die schlechteste Selektivität (bei 400°C Reaktionstemperatur: 30% Umsatz und 82% Selektivität). Durch Einbau von Aluminium verringerte sich zwar der Umsatz, die Selektivität wurde jedoch verbessert (20% Umsatz bei 98% Selektivität). Außer Aluminium bewirkte auch Titan eine Erhöhung der Selektivität bei nur geringfügiger Verringerung des Umsatzes. Beim Einbau von allen anderen oben aufgeführten Metallen kam es zu einer Verschlechterung der Ergebnisse in der Katalyse. Neben den eingesetzten Zeolithen wie ZSM-5 Zeolithen zeigten auch andere Zeolithe (ZSM-12, Mordenit, ZSM-23, Beta und Eu1) Aktivität in der untersuchten Reaktion. Die Aktivität von H-[Fe]ZSM5 mit Aluminiumverunreinigungen wurde jedoch von keinem anderen Zeolithen erreicht. Die Verbesserung der katalytischen Eigenschaften von H-[Fe]ZSM-5 Zeolithen durch Anwesenheit von Aluminium begründeten G.I. Panov et al. mit der dadurch erzielten günstigeren Verteilung der Extragittereisenpezies.

In denselben Veröffentlichungen beschreiben G.I. Panov et al. auch die Umsetzung von Benzolderivaten (Chlorbenzol, Fluorbenzol, Toluol, Phenol) zu den korrespondierenden Phenolen. Trotz der deaktivierenden Eigenschaften der Ersts substituieren von Fluor- und Chlorbenzol entstand Chlor- und Fluorphenol mit hoher Selektivität jedoch niedrigen Umsätzen. Ebenso setzten sich Toluol und Phenol um. Die Umsätze und Selektivitäten bei den Derivaten waren jedoch nicht so hoch wie die bei Benzol. Die mangelnde Selektivität war auf den Angriff des Ersts substituieren zurückzuführen.

Aufgrund der identischen Aktivierungsenergie für die Umsetzung von Benzol und N_2O zu Phenol sowohl bei Verwendung eines H-[Al,Fe]ZSM5 Zeolithen mit Eisenverunreinigungen als auch bei Verwendung eines H-[Fe]ZSM5 Zeolithen nahmen G.I. Panov et al. an, daß nur eine Spezies, nämlich Extragittereisenverbindungen, im Sinne der direkten Umsetzung von Benzol und N_2O zu Phenol katalytisch aktiv ist. Diese Spezies wurden durch thermische Vorbehandlung des Zeolithen erhalten. Hierbei wandert das Eisen aus dem Gerüst des Zeolithen heraus und lagert sich in den Poren des Zeolithen als Extragittereisen in hydroxidischer Form ein.

Bei allen Versuchen von G.I. Panov et al. zur direkten Umsetzung von Benzol und N_2O zu Phenol wurde der Einsatz von Inertgas zum Reaktionsgemisch als erforderlich und essentiell herausgestellt.

Durch Passivierung der äußeren Oberfläche des Zeolithen zeigten G.I. Panov et al. weiterhin, daß die Hydroxylierung von Benzol zu Phenol mit N_2O an ZSM-5-Zeolithen in erster Linie in den Poren des Zeolithen stattfindet [L.V. Piryutko, O.O. Parenago, B.V. Lunina, A.S. Kharitonov, L.G. Okkel, G.I. Panov, React. Kinet. Cat. Lett., 52, 2, 1994, S. 275—283]. Die Zerstörung der Zeolithstruktur durch eine Mahlbehandlung in einer Kugelmühle führte zum Umsatzrückgang [A.S. Kharitonov, V.B. Fenelonov, T.P. Voskresenskaya, N.A. Rudina, V.V. Molchanov, L.M. Plyasova und G.I. Panov, Zeolites 15, 1995, S. 253—258].

V. Zholobenko et al. beobachteten, daß durch Erhöhung der Calzinierungstemperatur von H-ZSM-5 Zeolithen diese bei der direkten Hydroxylierung von Benzol mit N_2O verbesserte Umsätze bringen [V. Zholobenko, Mendelev Commun., 1993, S. 28—29]. So wurde bei Verwendung von Mordenit, Y-Zeolith oder amorphem Al_2O_3/SiO_2 zunächst kein Umsatz zu Phenol beobachtet. Nach einer Calzinierung bei 850°C erhielten diese Katalysatoren einen Umsatz von 30% bei 95% Selektivität. V. Zholobenko ging davon aus, daß defekte Stellen in der Zeolithstruktur, die bei der Calzinierung durch Dehydroxylierung entstehen, aktiv sind und zur Umsatzverbesserung führen. Eine vorübergehende Dealuminierung der Zeolithe durch Wasserdampfbehandlung führte jedoch zu einer Verschlechterung des Umsatzes. Die Beteiligung von Brönsted-sauren Zentren an der Katalyse wurde ausgeschlossen, da bei der Dehydroxylierung die Brönsted-Azidität abnimmt, demgegenüber aber der Umsatz von Benzol und N_2O zunahm. Auch hier erfolgte die Umsetzung unter Inertgas.

R. Burch et al. untersuchten ebenfalls verschiedene H-ZSM-5 Zeolithe auf ihre katalytische Aktivität zur direkten Hydroxylierung von Benzol zu Phenol [R. Burch und C. Howitt, Appl. Cat. A: General, 86, 1992, S. 139—146; Appl. Catal. A, 103, 1993, S. 135—162]. Sie setzten ein Gemisch aus Benzol, N_2O und N_2 bei 330°C Reaktionstemperatur ein. Hierbei stellten sie fest, daß der Zeolith mit dem kleinsten Modul (SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis) bzw. der größten Anzahl an Brönsted-sauren Zentren das beste Ergebnis von 27,2% Umsatz bei 98% Selektivität brachte und bei abnehmender Anzahl an Brönsted-sauren Zentren, d.h. Zunahme des

SiO₂/Al₂O₃-Verhältnisses, der Umsatz zurückging. Sie postulierten deswegen, daß Brönsted-Azidität als Katalysatoreigenschaft notwendig ist. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von G.I. Panov et al., die von Lewis-sauren hydroxidischen Extragittereisenpezies als katalytisch aktive Zentren ausgehen und V. Zholobenko et al., die defekte Stellen im Gitter eines H-[Al]ZSM-5 Zeolithen als aktive Zentren beschreiben, die ebenfalls Lewis-Azidität entfalten.

An H-[B]ZSM-5 Zeolithen, die mit Fe, Mo dotiert waren, erzielten J.S. Yoo et al. [Cat. Lett. 29, 1994, S. 299–310] bei 410°C einen Umsatz von 17%. Bei einem Massenverlust der Produkte gegenüber den Edukten von 16%, ist erscheint die Angabe der Selektivität von 97% unglaublich.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der Stand der Technik in Bezug auf die geforderten Katalysatoreigenschaften widersprüchlich ist:

Y. Ono et al., M. Gubelmann et al. und R. Burch et al. fordern Brönsted-Azidität als notwendige Voraussetzung zur Umsetzung von Benzol und Benzolderivaten mit N₂O zu den korrespondierenden Phenolen.

G.I. Panov et al. gehen von koordinativ ungesättigten Extragittereisenpezies in hydroxidischer Form als katalytisch aktive Spezies aus. Sie schließen die Beteiligung von Aluminiumspezies an aktiven Zentren aus. Es ist jedoch bekannt, daß bei reinen H-[Fe]ZSM-5 Zeolithen besonders jedoch bei H-[Al,Fe]ZSM-5 Zeolithen lediglich das Gittereisen durch thermische Behandlung mit trockenen Gasen aus dem Gitter gelöst wird und dann als Extragittereisen in hydroxidischer Form in den Poren des Zeolithen vorliegt [A. Hagen, F. Rössner, Weingart und B. Spliethoff, Zeolites 15, 1995, S. 270–275]. Da die Herauslösung von Aluminiumspezies bei H-[Al]ZSM-5 Zeolithen durch thermische Behandlung allein nur geringfügig ist, konnte folglich unter den Bedingungen mit denen G.I. Panov et al. arbeiteten, kein Extragitteraluminium als aktive Spezies vorliegen.

Die Herstellung von H-[Fe]ZSM-5 Zeolithen ist schwieriger als die von H-[Al]ZSM-5 Zeolithen [K.G. Ione, L.A. Vostrikova und V.M. Mastikhin, J.Mol.Cat. 31, 1985, S. 355–370]. H-[Fe]ZSM-5 Zeolithe sind deswegen oft weniger kristallin und haben ein höheres Si/Fe-Verhältnis, d. h. vergleichsweise wenig Eisen. Der Umsatz von Benzol und Benzolderivaten mit N₂O zu den korrespondierenden Phenolen an Extragittereisenpezies ist demnach durch die maximal mögliche Anzahl an Eisenspezies und durch die Kristallinität des Zeolithen begrenzt.

V. Zholobenko charakterisieren Defekte in der Zeolithstruktur, die durch Dehydratisierung des Zeolithgitters als Folge von thermischer Behandlung bei sehr hohen Temperaturen (> 600°C) entstehen, als katalytisch aktive Zentren.

Bei Selektivitäten über 90% sind die Umsätze, die bislang in den Veröffentlichungen beschrieben wurden, gering.

Beschreibung der Erfindung

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur direkten Hydroxylierung von Aromaten zur Verfügung zu stellen, das ausgezeichnete Selektivität bei hohem Umsatz aufweist und zudem ohne zusätzliche Hilfsstoffe, die selbst nicht an der Umsetzung teilhaben, wie z. B. Inertgase, durchführbar ist.

Insbesondere war es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem die Leistung des verwendeten Katalysators maßgeblich verbessert werden kann.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von Aromaten mit N₂O zu den korrespondierenden Hydroxyaromaten, wobei die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators ausgewählt unter Pentasilzeolith und Beta-Zeolith (β-Zeolith) erfolgt, der hydrothermal vorbehandelt worden ist.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der eingesetzte Pentasil- bzw. β-Zeolith nach dessen Synthese einer hydrothermalen Behandlung (nachfolgend auch Hydrothermalbehandlung), d. h. Behandlung mit H₂O-Dampf, unterworfen. Dabei findet eine Dealuminierung bzw. falls der Zeolith neben Al noch andere Metalle wie z. B. Fe, Ga etc. enthält, eine Demetallierung statt, d. h. ein Austreiben des Aluminiums bzw. dieser Metalle aus dem Gittergerüst des Zeolithen.

Das Aluminium bzw. die Metalle wandern dabei von ihren Gitterpositionen in die Poren des Zeolithen und verbleiben dort als amorphe Bestandteile in oxidischer oder hydroxidischer Form als sogenanntes Extragittermetall.

Der Grad der Dealuminierung bzw. Demetallierung kann über die Dauer der Wasserdampfbehandlung eingestellt werden.

Erfindungsgemäß erfolgt die Behandlung des Zeolithen mit Wasserdampf bei einer Temperatur von 300–800°C, bevorzugt 350–650°C und ganz besonders bevorzugt 500–600°C, über einen Zeitraum von 0,5–48 h, bevorzugt 1–24 h. Hierbei wird der Zeolith reinem Wasserdampf oder einem Gemisch aus Stickstoff und/oder Luft und Wasserdampf mit einem Wasserdampfanteil von 1–100%, bevorzugt 3–80% und ganz besonders bevorzugt von 5–50%, bei einem Gesamtdruck von 0,1–100 bar, bevorzugt 0,5–10 bar, ausgesetzt.

Gegebenenfalls kann dem Wasserdampf bzw. dem Wasserdampfgemisch ein Trägergas zugesetzt werden. Geeignete Trägergase sind neben N₂, Ar, He, H₂ oder ein Gemisch davon.

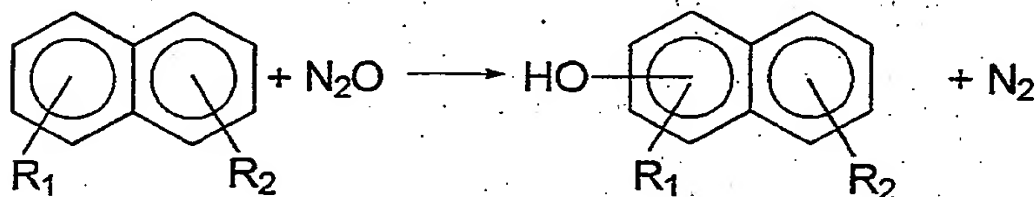
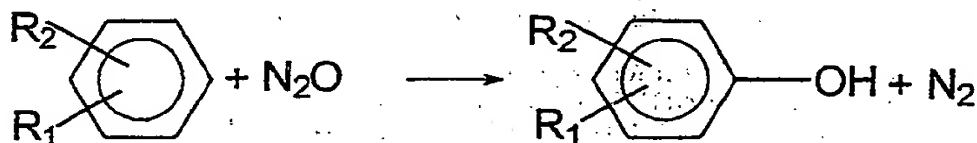
Die in dieser Weise mit Wasserdampf behandelten Zeolithe können gegebenenfalls durch eine zusätzliche Mineralsäurebehandlung weiter dealuminiert/demetalliert werden. Die Säurebehandlung kann sowohl Extragittermetall aus den Poren entfernen als auch zu einer weiteren Demetallierung des Gitters führen.

Dieser Schritt kann z. B. in einem Batchreaktor bei Temperaturen von 0–120°C, bevorzugt von 20–100°C, bei einem Säure/Zeolith-Verhältnis von 1–100 cm³/g, bevorzugt 5–50 cm³/g und bei Säurekonzentrationen von 0,001 M bis zur maximalen Konzentration der Säure durchgeführt werden.

Beispiele für Säuren, die für diesen Schritt eingesetzt werden können, sind HCl, HF, H₂SO₄, HNO₃ und H₃PO₄. Nach der Säurebehandlung wird der Zeolith durch übliche Verfahren, z. B. durch Filtration oder Zentrifugation, vom Reaktionsgemisch abgetrennt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden durch die vorstehend beschriebene hydrothermale Behandlung des Zeolithen amorphe Metalloxide bzw. -hydroxide an Extragitterstellen in den Poren erzeugt, von denen angenommen wird, daß sie als katalytisch aktive Zentren für die Umsetzung der Aromaten mit N_2O zu den korrespondierenden Hydroxyaromaten verantwortlich sind.

Beispiele für Aromaten sind Benzol und Naphthalin, die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei hier die katalytische Umsetzung nach folgenden Reaktionsgleichungen erfolgt:



R_1 und R_2 bedeuten hierbei unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Bromatom, ein Chloratom, ein Fluoratom, eine Nitrogruppe, eine CN-Gruppe, eine Aminogruppe, eine OH-Gruppe, ein verzweigtes oder unverzweigtes Alkylradikal mit C1 bis C8, ein verzweigtes oder unverzweigtes Alkoxyradikal mit C1 bis C8 oder ein Phenylradikal.

Besonders bevorzugte Aromaten sind Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Fluorbenzol, Naphthalin, Biphenyl und Benzonitril.

Die Reaktionstemperaturen für die Umsetzung liegen im allgemeinen bei 250–550°C, bevorzugt bei 280–500°C, besonders bevorzugt bei 300–450°C. Der Betriebsdruck der Reaktion liegt im allgemeinen zwischen 0,1–10 bar, bevorzugt 0,2–5 bar, besonders bevorzugt 0,7–2 bar.

Das Molverhältnis Aromat : N_2O beträgt im allgemeinen 2 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 8 und besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 6.

Die Belastung des Katalysators mit Aromat, ausgedrückt durch die WHSV weight hourly space velocity (kg/h Aromat pro kg Katalysator), beträgt zweckmäßigerweise 0,1–10 h⁻¹, bevorzugt 0,2–5 h⁻¹, besonders bevorzugt 0,5–3 h⁻¹.

Die Umsetzung erfolgt üblicherweise in der Gasphase.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann nicht nur die Leistung des eingesetzten Katalysators erheblich gesteigert werden, sondern es hat zudem den Vorteil, daß kein Zusatz von Hilfsstoffen, wie z. B. Inertgasen, erforderlich ist, die aufgrund der größeren Energiemenge, die notwendig ist, um die höheren Edukt- und Produktströme zu erwärmen bzw. auszukondensieren, unwirtschaftlich sind.

Nachfolgend werden die erfindungsgemäß eingesetzten Zeolithe näher erläutert. Allgemein sind Zeolithe kristalline Aluminosilikate, die eine hochgeordnete Struktur mit einem starren dreidimensionalen Netzwerk von SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern besitzen, die durch gemeinsame Sauerstoffatome verbunden sind. Das Verhältnis der Si- und Al-Atome zu Sauerstoff beträgt 1 : 2 (siehe Ullmanns Encyclopädie d. techn. Chemie, 4. Auflage, Band 24, Seite 575 [1983]). Die Elektrovalenz der Aluminium enthaltenden Tetraeder ist durch Einschluß von Kationen in den Kristall, z. B. eines Alkali- oder Wasserstoffions ausgeglichen. Ein Kationenaustausch ist möglich. Die Räume zwischen den Tetraedern sind vor der Dehydratisierung durch Trocknen bzw. Calzinieren von Wassermolekülen besetzt.

Entsprechend ihrer Struktur werden Zeolithe in verschiedene Gruppen unterteilt (siehe Ullmanns Encyclopädie d. techn. Chemie, 4. Auflage, Band 24, Seite 575 [1983]). Zeolithe können nach Größe der Hohlräume und Poren unterschieden werden, z. B. in Zeolithe vom Typ A, L, X oder Y.

Besonders vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren ist der Beta-Zeolith (β -Zeolith). Dieser hat als Grundbaustein aus SiO_4 -Tetraedern aufgebaute Vier-, Fünf- und Sechsringe, die eine dreidimensionale Struktur bilden. Dieses dreidimensionale Gerüst erzeugt Kanäle, aufgebaut aus Zwölfringen, die in zwei Raumrichtungen gerade sind und in der dritten sinusförmig verlaufen. Das Material bildet ellipsoide Poren, die eine Abmessung von ca. 5,5 × 7,6 Å aufweisen.

Weiter können für das erfindungsgemäße Verfahren Zeolithe vom Pentasiltyp verwendet werden. Diese haben als Grundbaustein einen aus SiO_4 -Tetraedern aufgebauten Fünfring gemeinsam. Sie sind durch ein hohes SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis sowie durch Porengrößen, die zwischen denen der Zeolithe vom Typ A und denen vom Typ X oder Y liegen [vgl. Ullmanns Encyclopädie d. techn. Chem., 4. Auf., Bd. 24, 1983], gekennzeichnet.

Hiervon ist insbesondere ein Pentasilzeolith vom ZSM-5-Typ bevorzugt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können in den Zeolithen anstelle von Aluminium und Silicium ein oder mehrere andere Elemente in das Gitter eingebaut sein. So kann Aluminium durch Elemente wie B, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb, Bi, Be und deren Gemische und Silicium durch ein vierwertiges Element wie Ge, Ti, Zr, Hf oder deren Gemische ersetzt sein.

Auch Metallsilikatzeolithe sind als Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbar, wobei

geeignete Beispiele für die Metalle (M) Ga, Fe, B, In, Cr, Sc, Co, Ni, Be, Zn, Cu, Sb, As, V, Ti oder deren Gemische sind. Vorzugsweise ist in dem Metallsilikatzeolith das Verhältnis Si/M größer 4.

Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet ist ein Pentasil- oder β -Zeolith in der aciden Form.

Nachfolgend wird die Herstellung von verschiedenen, erfindungsgemäß einsetzbaren Zeolithen bzw. Metallzeolithen beispielhaft für einen Aluminium-, Bor- und Eisensilikatzeolith erläutert.

Der Aluminiumsilikatzeolith wird z. B. aus einer Aluminiumverbindung, vorzugsweise $Al(OH)_3$ oder $Al_2(SO_4)_3$, und einer Siliciumkomponente, vorzugsweise hochdisperses Siliciumdioxid, in wäßriger Aminlösung, insbesondere in Polyaminen wie 1,6-Hexandiamin- oder 1,3-Propandiamin- oder Triethylentetramin-Lösung, mit oder insbesondere ohne Alkali- oder Erdalkalizusatz bei 100 bis 200°C unter autogenem Druck hergestellt. Derartige Aluminiumsilikatzeolithe können auch in etherischem Medium wie Diethylenglykoldimethylether, in alkoholischem Medium wie Methanol bzw. 1,4-Butandiol oder in Wasser synthetisiert werden. Die erhaltenen Aluminiumsilikatzeolithe enthalten je nach Wahl der Einsatzstoffmengen ein SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis von 5 bis 40 000. Die erfindungsgemäß einsetzbaren Aluminiumsilikatzeolithe umfassen auch die isotaktischen Zeolithe nach EP 34 727 und EP 46 504.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbare Beta-Zeolith (β -Zeolith) wird z. B. aus einer Aluminiumverbindung und einer Siliciumkomponente in wäßriger Aminlösung mit Alkali- oder Erdalkalizusatz bei 100 bis 200°C während 2 Tagen bis 2 Wochen unter autogenem Druck in einem Autoklaven hergestellt. Das erhaltene Material enthält je nach Wahl der Einsatzstoffmengen ein SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis > 5 (EP-B-0 187 522, EP-B-0 164 208).

Der Borsilikatzeolith wird z. B. bei 90 bis 200°C unter autogenem Druck synthetisiert, indem man eine Borverbindung, z. B. H_3BO_3 , mit einer Siliciumverbindung, vorzugsweise hochdisperses Siliciumdioxid, in wäßriger Aminlösung, insbesondere in 1,6-Hexandiamin- oder 1,3-Propandiamin- oder Triethylentetramin-Lösung, mit oder insbesondere ohne Alkali- oder Erdalkalizusatz, zur Reaktion bringt. Solche Borsilikatzeolithe können ebenfalls hergestellt werden, indem die Reaktion statt in wäßriger Aminlösung z. B. in Diethylenglykoldimethylether oder in alkoholischer Lösung, z. B. 1,6-Hexandiol, durchgeführt wird. Die erfindungsgemäß einsetzbaren Borsilikatzeolithe umfassen auch die isotaktischen Zeolithe nach EP 34 727 und EP 46 504.

Den Eisensilikatzeolith erhält man z. B. aus einer Eisenverbindung, vorzugsweise $Fe(SO_4)_3$, und einer Siliciumverbindung, vorzugsweise hochdisperses Siliciumdioxid, in wäßriger Aminlösung, insbesondere 1,6-Hexandiamin, mit oder ohne Alkali- oder Erdalkalizusatz, bei 100 bis 220°C unter autogenem Druck. Beispielsweise ist in der EP 010.572 die Herstellung eines Eisensilikatzeolithen mit ZSM-5-Struktur beschrieben.

Die erfindungsgemäß verwendeten Pentasil- bzw. β -Zeolithe werden nach der Herstellung isoliert und bei 100 bis 160°C, vorzugsweise 110 bis 130°C, getrocknet und üblicherweise bei 450°C bis 550°C, vorzugsweise bei etwa 500°C, calciniert.

Liegt der Zeolith aufgrund der Art seiner Herstellung nicht in der aciden H-Form vor, sondern z. B. in der Na-Form, kann diese, falls erwünscht, durch Ionenaustausch, z. B. mit Ammoniumionen, und anschließender Calciniertung oder durch Behandlung mit Säuren vollkommen oder partiell in die gewünschte H-Form überführt werden.

Die erhaltenen Zeolithe können ggf. mit einem Bindemittel oder einem Peptisierungshilfsmittel bzw. Verstrangungshilfsmittel zu einer geeigneten Gestalt, z. B. einem Strang oder einer Tablette, geformt werden.

So können sie wahlweise als 2- bis 4-mm-Stränge, als Tabletten mit 3 bis 5 mm Durchmesser, als Splitt mit Teilchengrößen von 1,0 bis 1,6 mm oder pulverförmig eingesetzt werden.

Als Bindemittel eignen sich diverse Aluminiumoxide, bevorzugt Boehmit, amorphe Aluminosilikate mit einem SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis von 25 : 75 bis 90 : 5, bevorzugt 75 : 25, Siliciumdioxid, bevorzugt hochdisperses SiO_2 , Gemische aus hochdisperses SiO_2 und hochdisperses Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 sowie Ton. Das Bindemittel wird üblicherweise in einem Verhältnis Zeolith zu Bindemittel von 95 : 5 bis 40 : 60 Gew.-% eingesetzt.

Beispiele für Verstrangungs- oder Peptisierungshilfsmittel sind Methylcellulose, Ethylcellulose, Stearinsäure, Kartoffelstärke, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Graphit. Die zugesetzte Menge dieser Hilfsmittel liegt üblicherweise in einem Bereich zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%.

Nach der Verformung werden die Extrudate oder Preßlinge bei 100–150°C in 1–24 h, bevorzugt bei 110–130°C in 1–16 h getrocknet.

Anschließend folgt eine Calciniertung bei einer Temperatur von 400 bis 650°C, bevorzugt von 450°C bis 600°C, besonders bevorzugt von 500°C bis 550°C, über einen Zeitraum von 0,25 bis 24 h, bevorzugt von 0,3 bis 12 h und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 8 h.

Vorteilhafte Katalysatoren können auch erhalten werden, wenn die isolierten Zeolithe direkt nach der Trocknung geformt und erst nach der Formung einer Calciniertung unterworfen werden.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform wird ein verkokter, deaktivierter Zeolithkatalysator zur Regenerierung mit Sauerstoff oder N_2O oder einem Gemisch davon mit oder ohne Stickstoff bei einer Temperatur von 400–650°C, bevorzugt von 450–600°C, besonders bevorzugt von 500–550°C, über einen Zeitraum von 0,25–24 h, bevorzugt von 0,3–12 h, ganz besonders bevorzugt von 0,5–8 h, behandelt. Das dabei gebildete Wasser kann ebenfalls zu einer Demetallierung bzw. Dealuminierung führen.

Die Umsetzung der Aromaten mit N_2O zu den korrespondierenden Hydroxyaromaten sowie die Hydrothermale Behandlung und Regenerierung des Katalysators können für die vorliegende Erfindung in einem üblichen, für die heterogene Katalyse geeigneten Reaktor durchgeführt werden, wie z. B. in einem Festbett oder einer Wirbelschicht.

Als Festbettreaktoren können z. B. Schlaufenreaktoren, Hordenreaktoren und insbesondere Rohrreaktoren zum Einsatz kommen.

Der Wirbelschichtreaktor, auch Fließbettreaktor genannt, hat einen Reaktionsraum, in dem eine körnige Feststoff-Schüttung durch ein von unten durchströmendes Gas aufgelockert und in diesem Schwebestand

gehalten wird. Diese stark aufgelockerte, gasdurchlässige Schicht wird Wirbelschicht genannt. Sie hat ein ähnliches Verhalten wie eine siedende Flüssigkeit mit starker Durchmischung. Im Wirbelschichtprozeß können die einzelnen Komponenten gemischt oder getrennt über einen Vorverdampfer oder direkt in die Wirbelschicht geführt werden. Wirbelgut, hier der Katalysator, in extrudierter Form mit mittleren Durchmessern von 80 bis 250 µm hat sich hierbei als besonders günstig erwiesen.

Im folgenden werden ein Rohrreaktor, wie er auch für die nachstehend erläuterten Beispiele eingesetzt worden ist, und ein Wirbelschichtreaktor genauer beschrieben.

1. Rohrreaktor

Für die Durchführung der nachfolgend beschriebenen katalytischen Untersuchungen wurde ein Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 6 mm im Festbett eingesetzt, wobei das Rohr in einem Ofen eingebaut war. Die Reaktionszone lag in dem Ofen, der eine gleichmäßige Temperatur über die gesamte Reaktionsstrecke vorgab. Am Ende der Reaktionszone verhinderte ein Maschendraht das Austragen der Katalysatorkörner (Katalysatorstuhl). Die Einsatzstoffe wurden miteinander vermischt, bevor sie über einen Verdampfer in die Reaktionszone geleitet wurden. Als Katalysatoren kamen hierbei tablettierte oder extrudierte Formkörper zum Einsatz, deren mittlere Korngrößen zwischen 0,5 und 5 mm lag.

Flüssige Aromaten wurden über eine Pumpe, feste Aromaten wurden über eine beheizte Spritzenpumpe in den Vorverdampfer geleitet. Hier wurde der jeweilige Aromat mit N_2O vermischt und gasförmig in den Reaktor geführt. Die Reaktionsprodukte wurden in einer Kühlfalle, die mit Trockeneis/Isopropanol gekühlt war, aufgefangen, aufgetaut und einer gaschromatographischen Analyse unterzogen. Das austretende überschüssige Gas wurde in einem Luftsack gesammelt und ebenfalls gaschromatographisch analysiert. Die Massenbilanzen lagen bei über 95%.

2. Wirbelschichtreaktor

Es kann auch ein Wirbelschichtreaktor mit einem Innendurchmesser von 51 mm und einer Wirbelzone von 600 mm zum Einsatz kommen. Die Katalysatoren liegen auf einer Glasfritte mit Porenweiten unter 30 µm. Der jeweilige Aromat wird in den Vorverdampfer dosiert, dort mit N_2O vermischt und gasförmig in den Reaktor geleitet. (Die Mischung kann aber auch direkt in die Wirbelzone eingespritzt werden.) Die Reaktionsprodukte werden über einen Wasserkühler geleitet und anschließend die nicht kondensierten Anteile in einer mit Trockeneis/Aceton gekühlten Kühlfalle aufgefangen. Zu Analyse Zwecken wird ein Teilgasstrom direkt aus der Absetzzone des Wirbelschichtreaktors ausgeschleust und gaschromatographisch untersucht.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Hydroxylierung von Aromaten mit N_2O zu den korrespondierenden Hydroxyaromaten, wobei ein mit Wasserdampf vorbehandelter Zeolith vom Pentasil- oder β -Typ als Katalysator eingesetzt wird, kann die Ausbeute und Selektivität der Umsetzung, insbesondere in Vergleich zu der erhaltenen Ausbeute und Selektivität des entsprechenden unbehandelten Zeolithen, beträchtlich verbessert werden. Mit anderen Worten, aufgrund der hydrothermalen Behandlung wird die Katalysatorleistung in Vergleich zu der Leistung entsprechender nicht behandelter Katalysatoren erheblich gesteigert. Zudem kann die Umsetzung ohne Zusatz von Träger- bzw. Inertgas erfolgen. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die hydrothermale Behandlung der Katalysatoren, die anschließende Umsetzung sowie gegebenenfalls die Regenerierung im selben Reaktor erfolgen kann, so daß gleich nach der Hydrothermalbehandlung die katalytische Umsetzung ausgeführt werden kann bzw. die Regenerierung ohne großen Aufwand in Anschluß an die Umsetzung erfolgen kann, so daß der Katalysator unverzüglich für erneute Umsetzungen zur Verfügung steht. Dies ist insbesondere für Katalysatoren von Vorteil, die leicht zur Verkokung neigen.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung ohne diese darauf zu beschränken.

In den Beispielen erfolgte die Wasserdampfbehandlung der eingesetzten Zeolithe in denselben Apparaturen wie sie für die katalytische Umsetzung genutzt wurden. Statt N_2O wurde Stickstoff oder Luft verwendet, das zuvor in einem Sättiger mit Wasser gesättigt worden war.

Beispiele 1—32

Beschreibung der eingesetzten Katalysatoren

Katalysator A

Der H-ZSM-5 Zeolith Zeocat PZ-2/50 H, Batch PZ-2/23 H ($SiO_2/Al_2O_3 = 60$; 0,083 Gew.-% Fe_2O_3) von Fa. Uetikon wurde mit Methylcellulose als Peptisierungsmittel und Wasser im Verhältnis 100 : 7 : 100 vermischt und zu Strängen von 2 mm Durchmesser extrudiert. Nach dem Trocknen bei 110°C/12 h und anschließender Calcination bei 550°C/5 h unter Luft wurde der Katalysator zu Körnern mit 1—1,6 mm Durchmessern zerkleinert.

Katalysator B

Der H-ZSM-5 Zeolith KAZ 92/005H-F, M.-Nr. KM769 ($SiO_2/Al_2O_3 = 28$; 0,051 Gew.-% Fe_2O_3) von Fa. Degussa AG wurde mit Methylcellulose als Peptisierungsmittel und Wasser im Verhältnis 100 : 7 : 100 vermischt und zu Strängen von 2 mm Durchmesser extrudiert. Nach dem Trocknen bei 110°C/12 h und anschließender Calcination bei 550°C/5 h unter Luft wurde der Katalysator zu Körnern mit 1—1,6 mm Durchmessern zerkleinert.

Katalysator C

Der H-ZSM5 Zeolith M28, KM906 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$; 0,03 Gew.-% Fe_2O_3) von Fa. Degussa AG wurde mit Methylcellulose als Peptisierungsmittel und Wasser im Verhältnis 100 : 7 : 100 vermischt und zu Strängen von 2 mm Durchmesser extrudiert. Nach dem Trocknen bei 110°C/12 h und anschließender Calciniertung bei 550°C/5 h unter Luft wurde der Katalysator zu Körnern mit 1–1,6 mm Durchmessern zerkleinert.

Katalysator D

Der H-ZSM5 Zeolith Zeocat PZ-2/54 H, Batch PZ-2/23 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$; 0,045 Gew.-% Fe_2O_3) von Fa. Uetikon wurde mit Methylcellulose als Peptisierungsmittel und Wasser im Verhältnis 100 : 7 : 100 vermischt und zu Strängen von 2 mm Durchmesser extrudiert. Nach dem Trocknen bei 110°C/12 h und anschließender Calciniertung bei 550°C/5 h unter Luft wurde der Katalysator zu Körnern mit 1–1,6 mm Durchmessern zerkleinert.

Beispiele 1–6

Die Wasserdampfbehandlung wurde in dem vorbeschriebenen Rohrreaktor (Innendurchmesser 6 mm) mit 3 g des gekörnten Katalysators A durchgeführt. Der Katalysator wurde zunächst bei einer Temperatur von 150°C unter Atmosphärendruck 1 h im Stickstoffstrom von 16 l/h getrocknet und anschließend bei einer Aufheizrate von 10°C/Minute auf 550°C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde der Stickstoff durch einen Sättiger geleitet, in dem Wasser auf 70°C temperiert war. Hierdurch wurde ein Wasserdampfpartialdruck von 310 mbar eingestellt. Über die Dauer der Wasserdampfbehandlung wurde der Grad der Dealuminierung/Demetallierung variiert.

Nach abgeschlossener Wasserdampfbehandlung wurden dem auf Raumtemperatur abgekühlten Katalysator 1g zu Analysezzwecken entnommen. Die verbliebenen 2g Katalysator wurden im Rohrreaktor bei 350°C über Nacht mit N_2O , N_2 oder Luft getrocknet.

Die Reaktion von Benzol und N_2O zu Phenol erfolgte dann bei einer Reaktionstemperatur von 350°C. Die Festbettlänge betrug ca. 15–20 cm. Die Belastung lag bei $\text{WHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$ (g/h Benzol pro g Kat). Benzol und N_2O wurden im molaren Verhältnis 1 : 3 eingesetzt. Die Proben wurden nach 0,25 h Reaktionsdauer gezogen. Versuchsbeginn war definiert als erstmaliger Produktaustritt aus dem Reaktor in die Kühlfalle.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	Dauer der Wasserdampfbehandlung [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
1	Vergleich	6	91
2	1	8,9	93
3	2	12,1	98
4	3	14,3	97
5	5	15,2	97
6	7	15,8	98

Beispiele 7–11

Mit Katalysator B wurde wie in Beispielen 1–6 verfahren:

Tabelle 2

Beispiel	Dauer der Wasserdampf-behandlung [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
7	Vergleich	10	65
8	1	18,7	96
9	3	23,9	95
10	7	28,6	97
11	13	34,4	98

Beispiele 12—14

Mit Katalysator C wurde wie in Beispielen 1—6 verfahren:

Tabelle 3

Beispiel	Dauer der Wasserdampf-behandlung [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
12	Vergleich	13,6	94
13	3	24,2	97
14	4	32,7	97

Beispiele 15 und 16

Mit Katalysator D wurde wie in Beispielen 1—6 verfahren:

Tabelle 4

Beispiel	Dauer der Wasserdampf-behandlung [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
15	Vergleich	21,9	98
16	3	38,4	99

Beispiele 17—19

Mit Katalysator C wurde wie in Beispielen 1—6 verfahren. Nach der Reaktion wurde er bei 550°C über 2 h mit N₂O regeneriert. Nach zweiter Reaktion wurde er wieder bei 550°C über 2 h mit N₂O regeneriert:

Tabelle 5

Beispiel	Dauer der Wasserdampf- behandlung [h]	Anzahl der Regen.	Umsatz [%]	Selektivität [%]
17	Vergleich *		13,6	94
		1	9	99
		2	12,8	89
18	3		24,2	97
		1	25,9	99
		2	30,7	99
19	7		26,9	99
		1	29,8	99
		2	26,1	99

* entspricht Beispiel 12

Beispiel 20—22

Mit Katalysator D wurde wie in Beispielen 17—19 verfahren. Die Regenerierung erfolgte jedoch 1 h mit Stickstoff und 1 h mit einem Gemisch aus Stickstoff und N_2O . Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

Beispiel	Reaktions- temperatur	Anzahl der Regen.	Umsatz [%]	Selektivität [%]
20	350°C	Vergleich *	21,9	98
21	350°C	2	52,6	98
22	380°C	2	64	96

* entspricht Beispiel 15

Beispiel 23

Mit Katalysator A wurde wie in Beispielen 1—6 verfahren. Es erfolgte jedoch keine Wasserdampfbehandlung sondern lediglich eine weitere Calcinierung in Stickstoff bei einer Temperatur von 550°C.

Tabelle 7

Beispiel	Dauer der Calzinierung [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
1	Vergleich	6	91
23	15	5,5	98

Beispiel 24 und 25

Mit Katalysator B wurde wie in Beispielen 1—6 verfahren. Es erfolgte jedoch keine Wasserdampfbehandlung sondern lediglich eine weitere Calzinierung bei einer Temperatur von 550°C.

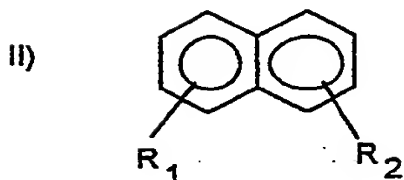
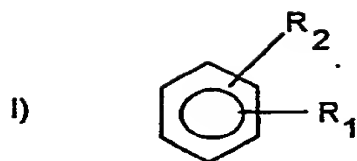
Tabelle 8

Beispiel	Dauer der Calzinierung [h]	Calzinier- medium	Umsatz [%]	Selektivität t [%]
7	Vergleich		10	65
24	15	Luft	5,5	98
25	12	Stickstoff	7,8	95

Die Ergebnisse der Beispiele 23—25 belegen eindeutig, daß bei bloßer Calcinierbehandlung ohne erfindungsgemäße Hydrothermalbehandlung der eingesetzten Katalysatoren zwar die Selektivität zuweilen gesteigert werden kann, der Umsatz aber zurückgeht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Umsetzung von Aromaten mit N_2O zu den korrespondierenden Hydroxyaromaten in der Gasphase in Gegenwart eines Katalysators, wobei als Katalysator ein Zeolith vom Pentasil- oder β -Typ eingesetzt wird, der einer hydrothermalen Behandlung mit Wasserdampf unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die hydrothermale Behandlung bei einer Temperatur von 300—800°C erfolgt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die hydrothermale Behandlung unter Zusatz eines Trägergases erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei als Trägergas N_2 , Ar, He, H_2 oder ein Gemisch davon verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zusätzlich den Schritt enthaltend, daß der verbrauchte, verkockte Zeolith-Katalysator mit O_2 , N_2O , N_2 oder einem beliebigen Gemisch davon regeneriert wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als Katalysator ein Zeolith vom Pentasil- oder β -Typ verwendet wird, der bei einer Temperatur von 650°C oder weniger calciniert worden ist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in dem Zeolithen Aluminium durch ein oder mehrere Elemente ausgewählt unter B, Be, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb und Bi ersetzt sein kann.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in dem Zeolithen Silicium durch ein oder mehrere Elemente ausgewählt unter Ge, Ti, Zr und Hf ersetzt sein kann.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Zeolith ein Metallsilikatzeolith ist, der mindestens ein Metall M ausgewählt unter B, Be, Ga, In, As, Sb, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu und Zn enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Verhältnis $Si/M > 4$ ist.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Aromat mit folgenden Strukturformeln I und II eingesetzt wird:



wobei R_1 und R_2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, Bromatom, Chloratom, Fluoratom, eine Nitrogruppe, eine CN-Gruppe, eine Aminogruppe, eine OH-Gruppe, ein verzweigtes oder unverzweigtes Alkylradikal, ein verzweigtes oder unverzweigtes Alkoxyradikal oder ein Phenylradikal bedeuten.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der Aromat ausgewählt wird unter Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Fluorbenzol, Naphthalin, Biphenyl und Benzonitril.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Zeolith zusätzlich zur Hydrothermalbehandlung mit einer Mineralsäure behandelt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Mineralsäure ausgewählt wird unter HCl, HF, H_2SO_4 , HNO_3 und H_3PO_4 .

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, wobei das Mineralsäure/Zeolith-Verhältnis 1 bis $100\text{ cm}^3/\text{g}$ beträgt.